

85-156875/26 SHISEIDO KK	D21	SHIS 20.10.83 *J6 0089-410-A	D(8-89)	233
20.10.83-JP-196669 (20.05.85) A61k-07 Cosmetic prepn. for improving skin roughness - contg. soluble collagen deriv. and brown colour extracted from brown sugar				
C85-068640	<p>Prepn. (I) contains at least 1 material from soluble collagen (II) and its derivs. (III), and a pure, brown colouring matter (IV) extracted from crude sugar.</p> <p>(II) is pref. a collagen solubilised by protease treatment. (III) are pref. e.g. a soluble collagen treated e.g. with succinic acid. Esp. pref. a collagen solubilised by protease and further treated e.g. with succinic acid is used. To obtain (IV), crude sugar is treated with an adsorbent (e.g. 'Amberite XAD-1 (RTM)') after dissolution in water. The adsorbent is washed with water to leave only (IV). (IV) is desorbed from the adsorbent using a water-contg. alcohol. The eluate is evaporated to dryness under reduced pressure.</p> <p>USE/ADVANTAGE . (I) can effectively improve skin roughness, and is useful e.g. as a skin care preparation such as a hand cream, milky lotion and toilet water. (6pp Dwg.No.0/0)</p>			

© 1985 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
 128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England.
 US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101
 Unauthorised copying of this abstract not permitted.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-89410

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月20日

A 61 K 7/00
7/067306-4C
8115-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 化粧品

⑯ 特 願 昭58-196669

⑰ 出 願 昭58(1983)10月20日

⑱ 発 明 者 上 田 晴 彦 横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内

⑲ 出 願 人 株式会社資生堂 東京都中央区銀座7丁目5番5号

明 細 書

1. 発明の名称

化粧品

2. 特許請求の範囲

可溶性コラーゲン、およびその誘導体からなる群より選ばれた一種または二種以上と、粗糖から抽出された実質的に純粋な褐色の色素とを含有することを特徴とする化粧品

3. 発明の詳細な説明

本発明は、肌あれ改善効果が著しく改良された新規な化粧品に関する。

皮膚の角質層は体内からの水分供給と外部からの水分吸収により適度の水分量を保持しており、一般的には10~20%量が最適とされている。これが10%以下になると皮膚が乾燥状態、いわゆる肌あれを起し極端な場合にはひび割れを生ずることもある。これを解決するために、従来は保湿剤例えば乳酸ナトリウム、グリセリン、ピロリドンカルボン酸ナトリウムおよびプロピレングリ

コール等を配合した化粧品が用いられてきた。

しかし、これらの保湿剤は、皮膚表面上にあって、水分を角層に供給する機能を果しているという物理化学的な効果であって、その効果は一時的であり、環境条件によって大きく影響されるという欠点を有していた。

一方、上記した保湿剤以外では可溶性コラーゲンや、粗糖抽出物等を配合した化粧品が肌あれ防止、皮膚への柔軟性付与、美白等の効果を有するとして提案されているが、実際の使用状態においては効果を確認するに至るものではなかった。

本発明者らは、こうした事情に鑑み肌あれ改善効果に優れた化粧品を得るべく鋭意研究をすすめた結果、可溶性コラーゲン、およびその誘導体からなる群より選ばれた一種又は二種以上と、粗糖から抽出された実質的に純粋な褐色の色素とを併用して配合することにより、上記目的が達成でき、各々単独で用いた場合に比べて肌あれ改善効果が相乗的に増加することを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

特開昭60- 89410 (2)

すなわち、本発明は、可溶性コラーゲン、およびその誘導体からなる群より選ばれた一種又は二種以上と、粗糖から抽出された実質的に純粋な褐色の色素とを含有することを特徴とする化粧料を提供するものである。

以下、本発明の構成について詳述する。

本発明において用いられる可溶性コラーゲンは、水に可溶性コラーゲンであればどのようなものでもよいが、なかでもプロテアーゼ処理によって可溶化した可溶性コラーゲン（特開昭54-110336号公報；アテロコラーゲン）がテロペプチドが除去されているのでアレルギー性がない等皮膚安全性の面で好ましい。また、可溶性コラーゲンをコハク酸等で処理した可溶性コラーゲン誘導体も親水性が良好で、系のpHによらず良好に溶解させることができるので好ましい。従って、プロテアーゼ処理で得た可溶性コラーゲンをコハク酸等で処理した、例えば可溶性コハク化コラーゲンが皮膚化粧料に配合するものとしては特に好ましいといえる。

可溶性コラーゲンの配合量は本発明の化粧料全量中の0.001~1.5重量%（以下、単に%と称す。）である。0.001重量%未満では本発明の効果が発揮されず、1.5重量%を超えると溶解性が悪くなったり、系の粘度があがり過ぎ、ゲル状になったりして好ましくない。

本発明で用いられる粗糖から抽出された実質的に純粋な褐色の色素（以下、シュガー色素と称す。）の性状を概述する。

(1) 褐色の吸湿性の粉末で、僅かに焦臭があり、やや苦味を有する。

(2) 水・アルコールに可溶であり、ベンゼン・クロロホルム・エーテル・ヘキサン・石油エーテルに不溶である。

(3) 1%水溶液はpH7.5を示す。

(4) 赤外線吸収スペクトル

$\nu_{\max}(\text{Nujol}) \text{ cm}^{-1}: 3300, 1590, 1020, 720$

(5) 紫外線極大吸収

$\lambda_{\max}(\text{H}_2\text{O}) \text{ nm}: 272, 320$

(6) 5%水溶液2~3滴を沸騰フェーリング試液5ccに加えると赤色沈殿を生ずる。5%水溶液に塩化第二鉄試液を加えても陰性である。5%水溶液にゼラチン試液を加えても沈殿を生じない。

(7) 薄層クロマトグラフィー

本品10mgを水1ccに溶かし、下記条件により、日本薬局方一般試験法第26項薄層クロマトグラフ法により試験するとき、Rf値約0.6に単一の紅色スポットを認める。

試料添付量: 10 μl

担 体 : シリカゲル 60F 254
(メルク社製、厚さ0.25mm)

展開溶媒 : クロロホルム・メタノール・水 (65:35:10) 下層

展開距離 : 10cm

検 出 : P-アニスアルデヒド試薬噴霧
後105℃で5分間加熱

(8) 元素分析によれば、構成元素として窒素・炭素・炭素・水素が含まれる。

上記のシュガー色素は、例えば以下のようにして抽出される。

特開昭60- 89410(3)

(1) 粗糖即ち黒砂糖を水に溶解し、吸着剤で処理する。吸着剤としては巨大網状構造で多孔質の架橋されたポリスチレン系樹脂吸着剤、例えばアンバーライト XAD-1 および XAD-2 (ローム・アンド・ハース社製)、セルバクロム XAD-タイプ 2 (セルバ社製) 等の使用が好ましい。特に好ましいのは、セルバクロム XAD-タイプ 2 である。この樹脂は、例えばスチレンとジビニルベンゼンの懸濁重合によって得られ、その表面は非極性である。吸着剤は一般に多量に使用するのが好ましい。

(2) 吸着剤を水洗して砂糖分を除き、シュガー色素だけが吸着されている状態にする。

(3) 吸着剤からのシュガー色素の脱離は、アルコール濃度 20% 以上の含水アルコールによって行うのが好ましい。具体的には例えば約 20~30% エタノールで大半のシュガー色素を溶離し、その後 95% エタノールを用いて完全溶離せしめる。

(4) 溶離液を減圧下で蒸発乾固する。

上記(1)~(4)の操作によりシュガー色素を抽出する。なお、上記(3)の操作において、最初から 95% 以上のアルコールを用いて溶離してもよいが、若干収量が低下する。また、上記(4)の操作にかえて、溶離液から再結晶して精製してもよい。さらに、溶離液中に砂糖分が残存する場合には上記(3)の操作のあとで別除去する。このようにして黒砂糖より得られるシュガー色素の収量は黒砂糖の重量の約 0.05~0.3% である。上記抽出方法とは別に、黒砂糖をメタノール、エタノール等の低級アルコールによって冷浸もしくは温浸し、ろ過した後蒸発乾固する方法によってもシュガー色素を得ることができる。ただし、収率は吸着剤を用いる方法に比べて著しく低い。

抽出されたシュガー色素は先に述べた薄層クロマトグラフのデータより実質的に純粋な単一成分とみられ砂糖分を含んでいない。従って、化粧料を構成する場合に砂糖分とは全く独立に基剤に配合できる。

配合量は、0.0001~3.0重量%であり、好まし

くは 0.001~1.0重量%である。

0.0001重量%未満では十分な効果は期待できず、3.0重量%以上配合すると系の安定性を損う等の問題が生ずる為好ましくない。

本発明の化粧料は、上記の必須成分に加えて、界面活性剤、油分、保湿剤、紫外線吸収剤、アルコール類、キレート剤、pH調整剤、防腐剤、増粘剤、色素、香料等通常化粧料に用いられる成分を適宜配合することができる。もちろんこれらは本発明の効果を損わない範囲でなければならない。

本発明の化粧料は、優れた肌あれ改善効果を有し、栄養クリーム、ハンドクリーム、ボディークリーム、乳液、化粧水、パック等の皮膚化粧料はもちろん、頭髮化粧料特に頭皮用の化粧料としても利用でき、冬季のひび、あかぎれ、肌あれやひげそり後の肌、手あれ、染毛やパーマで損傷した頭皮の手入れなどに適している。

次に本発明の化粧料の肌あれ改善効果について実施例をあげて説明する。本発明はこれにより限定されるものではない。配合量は重量%である。

肌あれ改善効果試験法

(試験方法)

冬期に肌あれを起している 20~40才の女性 30名を被験者とし、実施例 1、比較例 2 および比較例 3 を試験する 3 群に分け、各群 10名とした。使用期間は冬期の 2 週間とし、片頬に比較例 1 の化粧料を、もう一方の頬には各群実施例 1、比較例 2 または 3 の化粧料を 1 日に朝、晩 2 回以上塗布させた。

(測定および判定方法)

2 週間の塗布が終了した翌日に下記の方法で測定および判定した。

- ① 皮膚から不感知に失われていく水の量を示す TWL 値をエバポリメーター Epl (スウェーデン Servo Med. 社製) を用いて測定した。

特開昭60-89410(4)

本判定

著効…比較例1と比べてTWL値が30%以上減少
 有効… “ 10% “
 無効… “ の差が10%未満
 悪化… “ TWL値が10%以上増大

TWL値は、値が大きい程、肌あれがひどいことを表わす。

②シリコン系樹脂を用いて皮膚レプリカを採取し実体顕微鏡で観察することにより、皮膚の外観と密接に関連している皮膚の表面形態を調べた。

本判定

著効…比較例1に比べて皮膚や皮丘が著しく鮮明で整っている。
 有効…比較例1に比べて皮膚や皮丘がやや鮮明で整っている。
 無効…比較例1に比べて差が認められない。
 悪化…比較例1に比べて皮膚や皮丘が不鮮明になっている。

比較例1～3および実施例1

原料名	比較例1	比較例2	比較例3	実施例1
① プロピレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0
② ミツロウ	5.0	5.0	5.0	5.0
③ セチルアルコール	4.0	4.0	4.0	4.0
④ 還元ラノリン	5.0	5.0	5.0	5.0
⑤ スクワラン	35.0	35.0	35.0	35.0
⑥ グリセリルモノステアレート	2.0	2.0	2.0	2.0
⑦ ポリオキシエチレン(20モル)ソルビタンモノラウリン酸エステル	2.0	2.0	2.0	2.0
⑧ シュガー色素	—	1.0	—	1.0
⑨ 可溶性コハク化コラーゲン(プロテアーゼ処理)	—	—	0.5	0.5
⑩ メチルパラベン	0.1	0.1	0.1	0.1
⑪ エチルパラベン	0.15	0.15	0.15	0.15
⑫ 香料	0.1	0.1	0.1	0.1
⑬ イオン交換水	41.65	40.65	41.15	40.15

(製造法)

⑧に①⑦⑨および⑬を溶解する。これに別途70℃にて溶解した②③④⑤⑥⑩および⑪を添加

・混合し、これに⑬を添加してホモミキサーで乳化し実施例1のクリームを得た。比較例1～3も実施例1と同様にして製造した。結果を表1に示す。なお表中の数値は、その項目に判定された被験者の数を表す。

(結果)

表1

測定		比較例2	比較例3	実施例1
TWL値	著効	0	0	3
	有効	3	2	5
	無効	5	6	2
	悪化	2	2	0
皮膚表面形態	著効	0	0	5
	有効	4	3	3
	無効	5	6	2
	悪化	1	1	0

表1から明らかなように、本発明の化粧料は、シュガー色素、可溶性コハク化コラーゲン

各々を単独に配合した化粧料と比して、肌あれ改善効果が優れており、これら薬剤が相乗的に作用していることが立証された。

実施例2 化粧水

(A) 可溶性コラーゲン(プロテアーゼ処理)	1.5
イオン交換水	82.6
ジプロピレングリコール	3.0
グリセリン	1.0
シュガー色素	0.5
(B) エタノール	10.0
パラオキシ安息香酸メチル	0.1
香料	0.1
ポリオキシエチレン(15モル)	1.2
オレイルアルコールエーテル	

(製造法)

イオン交換水にシュガー色素、グリセリンを溶解後、あらかじめジプロピレングリコールで固

特開昭60-89410(5)

潤させた可溶性コラーゲンを徐々に加え均一に溶解させて(A)相を得た。

次にエタノールにパラオキシ安息香酸メチル、香料、POE(15モル)オレイルアルコールエーテルを溶解後、(A)相に攪拌しながら徐々に添加し、可溶化し、ろ過して化粧水を得た。

⑩キノリンエロー	適量
⑪ブリアントブルー	適量
⑫香料	0.5
⑬イオン交換水	67.8
⑭エチルパラベン	0.05

(製造法)

④に④⑤⑥⑦⑧⑨⑩および⑪を加熱溶解し70℃に保つ(A部)。他の成分を混合し、加熱溶解して70℃に保つ(B部)。A部にB部を添加し攪拌混合した後ホモミキサーにて乳化した。乳化後かきまぜながら30℃まで冷却して乳液状のスクラブトリートメントを得た。

実施例3 スクラブトリートメント

①流動パラフィン	15.0
②ワセリン	2.0
③セタノール	2.0
④ポリエチレングリコール1500	7.0
⑤ステアリン酸	2.5
⑥POE(6)ソルビタンモノステアレート	1.0
⑦グリセリルモノステアレート	1.0
⑧カセイカリ	1.0
⑨シュガー色素	0.1
⑩可溶性コラーゲン	0.001

実施例4 乳液

(A) スクワラン	0.5
2-エチルヘキサントリグリセライド	3.5
メチルフェニルシロキサン	1.5
香料	0.2
パラオキシ安息香酸メチル	0.1
(B) プロピレングリコール	5.0
1,3ブチレングリコール	2.0
POE(15モル)ジヒドロコレステロール	0.2
(C) イオン交換水	81.15
シュガー色素	1.0
エタノール	5.0
可溶性コラーゲン	0.05
コンドロイチン硫酸ソーダ	0.05
カルボキシビニルポリマー	0.15

フェニルシロキサン、香料、防腐剤を50℃に加熱して溶解させる。

(B)の成分を調製するには、プロピレングリコール、1,3ブチレングリコール、POE(15モル)ジヒドロコレステロールを50℃に加熱して溶解する。

(C)の成分を調製するには、イオン交換水にアスコルビン酸-2-硫酸ナトリウムを溶解後、可溶性コラーゲンを徐々に添加し均一に溶解した後、更にカルボキシビニルポリマーを徐々に添加し均一に溶解する。

(B)相に(A)相を徐々に添加して乳化し、TKホモミキサー処理を行う。更に、イオン交換水を加えて安定化した後、(C)相に徐々に添加し乳液を得た。

(製造法)

(A)の成分を調製するには、スクワラン、2-エチルヘキサントリグリセライド、メチルフ

特開昭60- 89410 (6)

実施例5 バック

酢酸ビニル樹脂エマルジョン	15.0
ポリビニルアルコール	10.0
オリーブ油	5.0
グリセリン	5.0
酸化チタン	8.0
カオリン	7.0
ヘキサメタリン酸ナトリウム	0.05
エチルアルコール	5.0
イオン交換水	33.95
香料	0.3
パラオキシ安息香酸エチル	0.2
シュガー色素	0.5
可溶性コハク化コラーゲン水溶液 (2%)	10.0
(プロテアーゼ処理)	

水に加え、70℃に加熱し、攪拌を行って均一に分散する。

これにグリセリン、酢酸ビニル樹脂エマルジョン、エチルアルコール残部に溶解させた香料、パラオキシ安息香酸エチル、オリーブ油を加え、よく攪拌を行って均一なペースト状とし、さらに一部のイオン交換水に溶解させたシュガー色素、2%可溶性コハク化コラーゲン水溶液を徐々に加えてバックを得た。

このようにして得られた実施例2～5の化粧料は全て肌あれ改善効果に優れるものであった。

出願人 株式会社 資生堂

エチルアルコールの一部でポリビニルアルコールを湿潤させ、酸化チタン、カオリンおよびヘキサメタリン酸ナトリウムを分散させたイオン交換